ÜBER

BIBROMSALICYLSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

E. DREHER.

(AUS STETTIN.)

GÖTTINGEN 1867.

DRUCK DER DIETERICHSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

W. FR. KAESTNER.

ÜBER

BIMOLEKULÄRE REAKTIONEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

IN DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

VORGELEGT VON

K. DREXEL

AUS

GÖTTINGEN, HESS.

DRUCK DER ARNOLD HILLER'SCHEN BUCHDRUCKEREI

1898

Als Ausgangspunct meiner Untersuchungen diente mir die Salicylsäure $= C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO.\\H\end{matrix}\right.$

Diese Säure krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen des monoklinischen Systems; sie findet sich in der Natur im freien Zustande in den Blüthen der Spiraea Ulmaria, im gebundenen mit Methyl im Gaultheriaöl. Am zweckmässigsten stellt man sie aus diesem Öle dar. Ich schlug daher das nachfolgende Verfahren ihrer Bereitung ein. Gaultheriaöl, welches der Methyläther der Salicylsäure ist, wird durch längeres Kochen mit Natronlauge zuerst in das Natriumsalz des salicylsauren Methyläthers zerlegt; diese Verbindung zerfällt beim ferneren Kochen mit Natronlauge in salicylsaures Natrium und Methylalkohol.

I. $c^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\CH^3\end{matrix}\right. + \begin{matrix}NaO\\H\end{matrix} =$

Gaultheriaöl. Natronlauge.

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\COO\\CH^3\end{matrix}\right. + \begin{matrix}HO\\H\end{matrix}$

Na. Salz des salicyls. Methyläthers. Wasser.

II. $C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\COO\\CH^3\end{matrix}\right. + \begin{matrix}NaO\\H\end{matrix} =$

Natriumsalz des salicyls. Methyläthers. Natronlauge.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\COO\\Na\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH^3O\\H\end{matrix}$$

salicyls. Dinatrium. Methylakohol.

Aus dem so gewonnenen Natriumsalze, kann mit einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, die Salizylsäure leicht gefällt werden. Will man den Methylalkohol ausserdem gewinnen, so hat man dafür zu sorgen, dass die bei der Zersetzung entweichenden Dämpfe verdichtet und gesammelt werden. Man erhält alsdann den Methylalkohol mit einem Kohlenwasserstoffe, das Gaultherilen, gemengt.

Dieser von Cahours angegebenen Darstellung entsprechend, ist die von Lautemann [1]) ausgeführte Bildung, nach welcher sich Gaultheriaöl und Jodwasserstoffsäure gegenseitig in Salicylsäure und Jodmethyl zersetzen.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\CH^3\end{matrix}\right. + HI =$$

Gaultheriaöl. Jodwasserstoffsäure.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}\right. + CH^3I$$

Salicylsäure. Jodmethyl.

1) Kolbe und Lantemann Ann. 125, 13.

Um über die Salicylsäure, ihre Bestandtheile und deren gegenseitige Stellung, Aufschluss zu erhalten, sind die nachfolgenden Darstellungsweisen dieser wichtigen Säure weit lehrreicher. Ich muss dieselben daher hier kurz anführen. Wir werden sehen, dass alle die nachfolgenden Bildungen dieser Säure darauf beruhen im Phenol (Phenylalkohol) den Ameisensäurerest $\overset{COO}{H}$ einzuführen; oder zweitens in Verbindungen, die schon Phenolameissäure sind, in denen aber noch das $\overset{O}{H}$ oder der mit Sauerstoff verbundene Wasserstoff des Phenols durch andere Bestandtheile vertreten ist, diese Bestandtheile gegen Wasserstoff auszutauschen.

Man hat erstens die höchst merkwürdige Umsetzung des Phenols, Kohlensäureanhydrids und Natriums zu salicylsaurem Dinatrium [1]).

$$C^6H^4\overset{O}{H}HO + 2Na + COO =$$

Phenol. Natrium. Kohlensäureanhydrid.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\COO\\Na\end{matrix}\right. \text{ u. } 2H\ ^{2})$$

salicylsaures Dinatrium u. Wasserstoff.

Noch einfacher ist der von Drechsel [3]) angestellte Versuch, durch welchen er aus Phenol und saurem

---

1) Kolbe und Lautemann Ann. 124, 14.

2) Drechsel Zeitschr. f. Chem. 1, 850.

kohlensaurem Kalium beim Erhitzen auf 160° die Salicylsäure erhalten hat.

$$\underset{\text{H}}{\text{C}^6\text{H}^4\text{HO}} + \underset{\text{HK}}{\text{COOO}} =$$

Phenol. saur. kohlens. Kalium.

$$\underset{\text{K}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}^6\text{H}^4\text{COO}}} + \underset{\text{H}}{\text{HO}}$$

salicylsaures Kalium. Wasser.

Zu dieser Gattung von Bildungsweisen gehört vielleicht auch noch die wenig klare Umsetzung des benzoësauren Kupfers bei Erhitzung zu salicylsaurem Kupfer, Benzoësäure, Phenyläther, Kohlenoxyd und Kupfer:

$$3(\text{C}^7\text{H}^5\text{CuO}^2) = \text{C}^7\text{H}^5\text{CuO}^3 + \text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}^2 + \text{CO} + 2\text{Cu}$$

benzoës. Kupfer — salicyls. Kupfer. — benzoës. Phenyläther. — Kohlenoxyd. Kupfer.

Wahrscheinlich wird hier zuerst Kupfer reducirt und gleichzeitig Phenol und Kohlensäure gebildet; diese drei Bestandtheile mögen sich alsdann verhalten wie Phenol, Kohlensäure und Natrium.

Leicht verständlich ist ferner die Bildung der Salicylsäure aus dem Salicin, welches mit Kali behandelt sich unter Wasseraufnahme in Zucker und Sali-

genin zersetzt [1]). Das Saligenin geht durch Oxydation in Salicylsäure über, indem sich die Gruppe $\begin{matrix}CH^2O\\H\end{matrix}$, die man in Saligenin annehmen kann, in $\begin{matrix}COO\\H\end{matrix}$ verwandelt.

I. $C^{13}H^{18}O^7 + \begin{matrix}HO\\H\end{matrix} =$

Salicin. Wasser.

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\CH^2O\\H\end{matrix} + C^6H^{12}O^6$$

Saligenin. Zucker.

II. $C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\CH^2O\\H\end{matrix} + \begin{matrix}KO\\H\end{matrix} =$

Saligenin Kalihydrat.

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\COO\\K\end{matrix} + 4H$$

salicyls. Kalium Wasserstoff.

Möglicherweise entsteht in ganz ähnlicher Art die Salicylsäure aus dem Nelkenöle durch Erwärmen mit Kalihydrat [2]).

$$\begin{matrix}C^6H^3\\C^3H^5\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}OH\\CH^2O\\H\end{matrix} + \begin{matrix}KO\\H\end{matrix} =$$

Nelkenöl. Kalihydrat.

---

1) Gerhardt Journ. f. Chem. 28, 87. Marchand 26, 396.

2) Erlemeyer Zeitschr. f. Chem. 2, 430.

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\COO\\K\end{matrix}\text{ u. }C^3H^8?$$

salicylsaures Kalium.

Zu einer zweiten Gruppe von Darstellungsweisen der Salicylsäure gehört die aus der Anthranilsäure, d. h. aus der der Salicylsäure zugehörenden Amidosäure (wahrscheinlich Amidosalylsäure). So ist leicht einzusehen, dass das Indigoblau, das durch Kali in Anthranilsäure verwandelt wird, ebenso wie die Anthranilsäure selbst bei weiterer Einwirkung von Kali in Salicylsäure übergeführt wird, wobei einfach NH^2, welches als NH^3 entweicht, gegen OK vertauscht wird [1]).

Giebt man dem Indigoblau die folgende empirische, nur die Anschauung versinnlichende Formel, so hat man

$$\text{I. } C^6H^4\Big\{\begin{matrix}CN\\CHO\end{matrix} + \begin{matrix}2KO\\H\end{matrix} +$$

Indigoblau. Kalihydrat.

$$\begin{matrix}HO\\H\end{matrix} + \begin{matrix}KO\\H\end{matrix} =$$

Wasser. Kalihydrat.

$$= C^6H^4\Big\{\begin{matrix}NH^2\\COO\\K\end{matrix} + \begin{matrix}COOO\\KK\end{matrix} + 4H$$

anthranilsaures Kalium. kohlens. Kalium. Wasserstoff.

1) Cahours Ann. 52, 343.

II. $C^6H^4\left\{\begin{matrix}NH^2\\COO\\K\end{matrix}\right. + \begin{matrix}KO\\H\end{matrix} =$

anthranilsaures Kalium. Kalihydrat.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}KO\\COO\\K\end{matrix}\right. + NH^3$$

salicyls. Dikalium. Ammoniak.

Eine ganz entsprechende Umsetzung erleidet Anthranilsäure in der bekannten Weise durch salpetrige Säure

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}NH^2\\COO\\H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}NOO\\H\end{matrix} =$$

Anthranilsäure. salpetrige Säure.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}\right.$$

Salicylsäure.

$$+ \begin{matrix}HO\\H\end{matrix} + 2\,N$$

Wasser. Stickstoff.

Diese Bildungsweise ist der Umwandlung der Amidopropionsäure durch salpetrige Säure zu Milchsäure ganz gleich zu setzen [1]).

$$CH^2CH^2\,(NH^2)\begin{matrix}COO\\H\end{matrix} + \begin{matrix}NOO\\H\end{matrix}$$

Amidopropionsäure. salpetrige Säure.

---

1) Gerland Ann. 86, 143.

$$= CH^2CH^2\begin{pmatrix}O\\H\end{pmatrix}\begin{matrix}COO\\H\end{matrix} + 2N + \begin{matrix}HO\\H\end{matrix}$$

Milchsäure. Stickstoff. Wasser.

Hieran schliesst sich endlich die Entstehung der Salicylsäure aus der Dianthranildiazosalpetersäure, deren Endeckung wir Griess verdanken [1]).

In dieser Säure wird die zweiwerthige Gruppe N^2, welche für (H, NH^2) eingetreten ist, durch $\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}$ vertreten.

Dianthranildiazosalpetersäure zerlegt sich mit Wasser in Salicylsäure und Salpetersäure:

$$\left.\begin{matrix}C^6H^3N^2COO\\H\\C^6H^3N^2COO\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}NO^2O\\H\end{matrix} + \begin{matrix}2HO\\H\end{matrix} =$$

Dianthranildiazosalpetersäure. Wasser.

$$= 2\left\{\begin{matrix}C^6H^4COO\\H\end{matrix}\right\}^{OH} + \begin{matrix}NO^2O\\H\end{matrix} + N_4$$

Salicylsäure. Salpetersäure.

Eigenthümlich ist die Bildungsweise der Salicylsäure aus der Cumarsäure beim Schmelzen mit Kali [2]). Dieselbe kann man durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4\\O.\ C^2H^3\\COO\\K\end{matrix}\right\} + 2\begin{matrix}KO\\H\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C^6H^4\\OK\\COO\\K\end{matrix}\right\} +$$

Cumarsaures Kalium. salicylsaures Dikalium.

---

1) Griess Ann. 117.

2) Delande Ann. 45, 336.

$$C^2H^3KO^2 + 2H.$$

essigsaures Kalium.

Hierbei sei bemerkt, dass Swarts [1]) behauptet hat, dass Cumarin mit Wasser und Natriumamalgam Salicylsäure gebe, während Zwenger ebendaselbst angiebt, es entstände Melilotsäure. Ferner betrachten wir noch die Darstellung der Salicylsäure aus Benzanilid. Dasselbe wird erst mit Phosphorchlorid, dann mit Anilin und endlich mit Kalihydrat behandelt [2]).

Diese Entstehung beruht gewissermassen auf der gleichzeitigen Bildung von (OH) und $\overset{COO}{H}$ in einem Bestandtheile C^7H^5, wie folgende Gleichungen zeigen.

I. $C^7H^5O.\ C^6H^5H.\ N + PCl^3Cl^2 =$

Benzanilid. Phosphorchlorid.

$$C^7H^5N.\ C^6H^5Cl + HCl + PCl^3O.$$

II. $C^7H^5N.\ C^6H^5Cl + C^6H^5(NH^2) =$

$$C^7H^5N(C^2H^5)2HN + HCl.$$

III. $(C^7H^5)(C^6H^5)2.\ HN + \overset{KO}{H} + \overset{4HO}{H} =$

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix} + \overset{2C^6H^5O}{H} + 2NH^3 + H^2$$

Salicylsäure.

Ferner hat Kekulé [3]) die sehr bemerkenswerthe

---

1) Swarts Zeitschr. f. Ch. 2, 29.

2) Gerhardt Ann. d. Chem. u. Pharm. 108, 219.

3) Kekulés Ann. 131, 231.

Beobachtung gemacht, dass Jodsalicylsäure und Jodwasserstoff unter Jodabscheidung, Salicylsäure bilden

$$\underset{\text{Jodsalicylsäure.}}{C^7H^5IO^3} + HI = \underset{\text{Salicylsäure.}}{C^7H^6O^3} + I^2$$

Zur Bestätigung der aus den Darstellungen abgeleiteten Formel der Salicylsäure dienen folgende Umsetzungen der Salicylsäure - *Chloride.*

Betrachtet man die so gewonnene Formel der Salicylsäure, so ergiebt sich sogleich, dass man drei Chloride erhalten kann, jenachdem man einmal OH aus dem Kohlenwasserstoffe oder ein andermal das mit CO verbundene (OH) gegen Cl vertauscht, oder drittens, wenn sowohl das OH des Kohlenwasserstoffes als das des CO durch Cl vertreten wird; demnach ergiebt sich:

I. $$\underset{\text{Salicylsäure.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\COO\\H\end{cases}} + \underset{\text{Phosphorchlorid.}}{PCl^3Cl^2} =$$

$$C^6H^4\begin{cases}Cl\\COO\\H\end{cases} + PCl^3O + HCl$$

Chlorsalylsäure.

II. $$C^6H^4\begin{cases}OH\\COO\\H\end{cases} + PCl^3Cl^2 =$$

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\COCl\end{cases} + PCl^3O + HCl.$$

Salicylsäurechlorid.

III. $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}\right. + 2PCl^3Cl^2 =$

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\COCl\end{matrix}\right. 2PCl^3O + 2HCl$$

Chlorsalylsäurechlorid.

Diese drei Cloride werden also, wie es die Abhandlungen mehrerer Chemiker beweisen [1]), bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure erhalten. Diese drei Chloride sind aber so schwer von einander zu trennen, wenigstens wenn man nicht sehr grosse Mengen der Verbindungen darstellt, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, diese Chloride (mit Ausnahme des der ersten, der Chlorsalylsäure,) durch ihre physikalischen Eigenschaften scharf und bestimmt zu kennzeichnen. Dagegen sind die Beobachtungen von Couper [2]), die diesen Resultaten in vielen Stücken widersprechen, nirgends bestätigt worden, also höchst zweifelhaft. Diese Chloride müssen sich gegen einfache Verbindungen wie Wasser, Alkohol und Ammoniak natürlich sehr verschieden verhalten.

Das erste Chlorid $C^6H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\COO\\H\end{matrix}\right.$ ist eine gechlorte Säure von der Formel der Chlorbenzoësäure oder

1) Chiozza. Jahr 1852, 423. Gerhardt Ann. 87, 363. Kekulé Ann. 117, 148. Kolbe und Lautemann Ann. 115, 184.

2) Couper Ann. 109, 369.

Chlordracylsäure, aber durchaus von dieser verschieden. Die Verschiedenheit beruht unzweifelhaft auf der verschiedenen Stellung der negativen Bestandtheile $\begin{matrix}COO\\H\end{matrix}$ und Cl gegen einander, worauf hier nicht weiter eingegangen werden kann. Das Dichlorid der Salicylsäure oder das Chlorid der Chlorsalylsäure liefert natürlich mit Wasser behandelt ebenfalls Chlorsalylsäure:

$$C^6H^4\begin{cases}Cl\\COCl\end{cases} + \begin{matrix}HO\\H\end{matrix} =$$

Chlorsalylsäurechlorid.

$$C^6H^4\begin{cases}Cl\\COO\\H\end{cases} + HCl.$$

Chlorsalylsäure.

Das Chlorid der Salicylsäure dagegen liefert einfach wieder Salicylsäure.

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\COCl\end{cases} + \begin{matrix}HO\\H\end{matrix} =$$

Salicylsäurechlorid.

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\COO\\H\end{cases} + HCl.$$

Salicylsäure.

Neben diesen drei Chloriden entsteht ferner, wenn bei der Umsetzung stark erhitzt wird, das in Wasser und Alkohol unlösliche Chlorsalyltrichlorid

$$C^6H^4\begin{cases}Cl\\CCl^3,\end{cases}$$

das seine Bildung dem Chlorsalylsäurechlorid verdankt. Es bildet sich also entsprechend der gleichartig zusammengesetzten Verbindung aus Benzoësäure [1]).

$$C^6H^4\Big\} \begin{matrix} Cl \\ COCl \end{matrix} + PCl_3Cl_2 =$$

Chlorsalylsäurechlorid.

$$C^6H^4\Big\} \begin{matrix} Cl \\ CCl^3 \end{matrix} + PCl^3O.$$

Chlorsalyltrichlorid.

Die sehr merkwürdige Chlorsalylsäure giebt ferner, wenn ihr Chlor durch H vertauscht wird, nicht wie Kolbe und Lautemann [2]) und auch Kekulé [3]), durch etwas unreine Säure verleitet, annehmen, eine mit der Benzoësäure nur gleich zusammengesetzte, nicht gleiche Säure; sondern diese Verbindung ist, wie Beilstein [4]) und Reichenbach nachgewiesen haben die *„gewöhnliche Benzoësäure"*.

Ganz ähnlich wie Wasser muss sich nun ein Alkohol oder eine Säure gegen die Salicylsäurechloride verhalten; man muss also drei Arten von Aether ableiten können, erstens solche, die sich wie aromatische Alkohole, Phenole verhalten, da in ihnen das

---

1) Rösing und Schischkoff Centralbl. 1858, 326.

2) Lautemann Ann. 115, 157.

3) Keculé Ann. 117, 145.

4) Beilstein Ann. 132, 309.

alkoholische OH unverändert geblieben, aber das des CO durch OC^xH^y ersetzt ist. Hierher gehören die Verbindungen, die man aus Salicylsäure, einem Alkohol und Schwefelsäure erhalten kann, z. B. das bei 223,7° siedende Gaultheriaöl

$$= C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Diese Verbindungen können, ebenso wie das Phenol, starke Basen für OH eintauschen und Salze bilden. Die diesen Aethern entsprechenden anhydridartigen Verbindungen sind nicht dargestellt. — Die zweite Gattung von Aethern müssen natürlich Säuern sein, da in ihnen nur das alkoholische OH durch OC^xH^y vertreten sein soll, also der Säurerest $\begin{matrix}COO\\H\end{matrix}$ unverändert bleibt. Solche Säuren entstehen, wenn man Gaultheriaöl erst mit Kalium behandelt, dann mit Jodmethyl erhitzt und die gebildete Verbindung mit Kali zersetzt [1]).

I. $$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\CH^3\end{matrix}\right. + K =$$

Gaultherialöl.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OK\\COO\\CH^3\end{matrix}\right. + H$$

[1]) Kraut, Zeitsch f. Ch. 1, 585. Erlemeyer ebenda 1, 588.

$$\text{II.}\quad C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OK\\COO\\CH^3\end{matrix} + CH^3I =$$

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}O(CH)^3\\COO\\CH^3\end{matrix} + KI^3$$

$$\text{III.}\quad C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OCH^3\\COO\\CH^3\end{matrix} + \begin{matrix}KO\\H\end{matrix} =$$

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OCH^3\\COO\\K\end{matrix} + \begin{matrix}CHO^3\\H.\end{matrix}$$

Diesen Aethern entsprechen die Säuren, welche entstehen, wenn in den Alkohol der Salicylsäure für OH ein Säurerest weniger ein Wasserstoffatom eintritt, was geschieht, wenn z. B. Benzoylchlorür auf salicylsaures Natrium einwirkt [1]).

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\COO\\Na\end{matrix} + C^6H^5COCl =$$

salicylsaures Natrium. Benzoylchlorür.

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}O(C^6H^5CO)\\COO\\Na\end{matrix} + HCl =$$

1) Gerhardt Ann. 28, 90.

$$C^6H^4\begin{cases} O(C^6H^5CO) \\ COO \\ H \end{cases} + NaCl.$$

Endlich können drittens Aether entstehen durch Vertretung beider mit O verbundenen Wasserstoffatome der Salicylsäure durch Kohlenwasserstoffe

$$C^6H^4\begin{cases} OC^xH^y \\ COO \\ C^xH^y. \end{cases}$$

Diese Aether sind wenig untersucht, entstehen aber aus den Kaliumverbindungen der vorhergehenden Aether mit Jodäthyl [1]), wie wir vorher gesehen haben

$$C^6H^4\begin{cases} OC^xH^y \\ COO \\ Na \end{cases} \text{ oder}$$

$$C^6H^4\begin{cases} ONa \\ COO \\ C^xH^y \end{cases} + C^xH^y\,I =$$

$$C^6H^4\begin{cases} OC^xH^y \\ COO \\ C^xH^y \end{cases} + NaI.$$

1) Cahours Ann. 92, 315.

Die Salicylsäureverbindungen müssen folgende Formeln haben:

$$\text{I.}\quad C^6H^4\Big\{\begin{matrix}NH^2\\COO\\H,\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\CO(NH^2)\end{matrix}\quad\text{und}$$

$$\text{III.}\quad C^6H^4\Big\{\begin{matrix}NH^2\\CO(NH^2).\end{matrix}$$

Die erste Verbindung wird leicht aus dem Gaultheriaöl durch Behandlung mit Ammoniak erhalten [1]).

$$\text{I.}\quad C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\COO\\CH^3\end{matrix} + NH^3 =$$

Gaultheriaöl.

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}NH^2\\COO\\CH^3\end{matrix} + H^2O =$$

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}NH^2\\COO\\H\end{matrix} + \begin{matrix}CH^3O\\H\end{matrix}$$

Amidosalicysäure.

---

1) Procter Ann. 48, 69. Cahours Ann. 10, 350. Limpricht Ann. 98, 256
= 99, 249.

Diese Verbindung ist eine Säure, die selbst mit Kupfer und Silber Salze giebt, auf 270° erhitzt giebt sie das Imid

$$C^6H^4\begin{cases} NH \\ CO. \end{cases}$$

Hierdurch unterscheidet sie sich von der Anthranilsäure. Die übrigen Amide der Salicylsäure sind bis jezt noch nicht dargestellt.

Von diesen drei Arten von Verbindungen, Chloriden, Aethern und Amiden können nun, wie leicht verständlich ist, gewisse gemischte Verbindungen dargestellt werden, z. B.

$$\text{Aetherchloride} = C^6H^4\begin{cases} Cl \\ COO \\ CH^3, \text{ oder} \end{cases}$$

$$\text{Aetheramide} = C^6H^4\begin{cases} OH \\ CO(NH^2). \end{cases}$$

Die Salicylsäure-Anhydride bilden sich, wenn 1 Atom Wasser aus 1 oder 2 Atomen der Säure austreten. Diese Verbindungen erhielt Gerhard [1]), als er 6 Aequ. saures salicylsaures Natrium mit 1 Aeq. Phosphorchlorid erhitzte und die beiden ent-

1) Gerhardt Ann. 87, 159.

standenen Anhydride von einander durch Alkohol und Aether trennte.

$$\text{I.}\quad C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}\quad -\ H^2O =$$

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}$$

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\CO\end{matrix}\Big\}\ O,$$
$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}CO\\OH\end{matrix}\Big\}$$

erster Anhydrid der Salicylsäure.

$$\text{II.}\quad C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}\quad -\ H^2O =$$

$$C^6H^4.\ COO$$

Salicylid.

Plötzlich hoch, oder noch leichter mit Kalk erhitzt, zerfällt die Salicylsäure in Phenol und Kohlensäureanhydrid

$$C^6H^4\Big\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}\ =\ C^6H^4HO\ +\ COO.$$
$$\qquad\qquad\quad H$$

Phenol.

Durch Reduction entsteht salicylige Säure, durch Oxydation Ameisensäure und wahrscheinlich Phenol und andere Verbindungen. Alle die hier besprochenen Bildungen und Zersetzungen der Salicylsäure zeigen deutlich ihre Bestandtheile

$$\overset{COO}{H} \text{ und } C^6H^4(OH),$$

also Phenol weniger 1 Wasserstoffatom. Es fragt sich nun, ob man diesen letzteren Bestandtheil nicht ähnlichen Umwandlungen innerhalb der Verbindung unterwerfen kann wie den des freien Phenols, also in ihm Wasserstoff durch gleichwerthige Bestandtheile ersetzen.

Derartige Umsetzungen sind nun allerdings ausgeführt [1]; man hat:

Erstens die Sulfosalicylsäure [2] dargestellt,

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}\right. + SO^2(OH)^2 =$$

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}SO^2(OH)\\OH\\CO(OH)\end{matrix}\right. + H^2O.$$

Sulfosalicylsäure.

1) Mendius Ann. 103, 39.

2) Mendius Ann. 103, 39.

Zweitens die Nitrosalicylsäure, Binitrosalicylsäure und Trinitrosalicylsäure durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Salicylsäure erhalten

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}NO^2\\O\\H\end{matrix}\right\} =$$

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}NO^2\\OH\\COO\\H\end{matrix}\right. + H^2O.$$

Drittens. Die Jodsalicylsäuren durch Einwirkung von Jod auf Salicylsäure oder salicylsaure Salze [1]); alsdann hat man die beiden so entstandenen Jodsäuren durch Behandeln mit kohlensauren Alkalien in Di- und Tri-Oxysäuren übergeführt.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COO\\H\end{matrix}\right. + 2\ I =$$

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}I\\OH\\COO\\H\end{matrix}\right. + HI$$

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}I\\OH\\COO\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}COOO\\HNa\end{matrix}\right\} =$$

1) Kolbe und Lautemann Ann. 115, 138.

$$C^6H^3\Big\{\begin{matrix}(OH)^2\\COO\\H\end{matrix} + COO + NaI$$

Carbobrenzcatechinsäure.

und

$$C^6H^2\Big\{\begin{matrix}I^2\\OH\\COO\\H\end{matrix} + 2\begin{matrix}COO\\HNa\end{matrix} =$$

$$C^6H^2\Big\{\begin{matrix}(OH)^3\\COO\\H\end{matrix} + 2COO + 2NaI$$

Gallussäure.

Auch die Chlorsalicylsäuren und die Bromsalicylsäuren sind nur sehr oberflächlich von Cahours [1]) untersucht worden. Da aber diese Angaben, wie gesagt, sehr wenig scharf und zuverlässig sind, so habe ich die Untersuchung der Bromsalicylsäuren wiederholt und besonders bei dieser Gelegenheit darauf geachtet: ob man nicht das Phenol in der Salicylsäure, ähnlich wie das freie Phenol, durch Vertretung von Wasserstoff durch stark negative Bestandtheile in eine entschiedene Säure überführen kann; also ob man nicht von 2 Atomen Brom aus der zweiwerthigen aber nur einbasischen Salicylsäure

1) Cahours Ann. 52, 333.

eine Säure bilden kann, die obgleich sie nur ein mit CO verbundenes OH enthält, doch leicht zwei einwerthige Metallatome aufnimmt, in der sich also der Phenolrest so verhält wie das Trinitrophenol (Pikrinsäure) oder die gebromten Phenole. Die zwei hier angedeuteten Gesichtspunkte werden also in der nachfolgenden Untersuchung verfolgt werden.

Zuerst suchte ich genau nach der Vorschrift von Cahours Monobromsalicylsäure zu erhalten. Es wurde daher eine zur Bildung dieser Säure ungenügende Menge von Brom möglichst in der Kälte zu Salicylsäure gebracht; es gelang aber nicht nach wiederholter und verschiedenartiger Reinigung durch Aether, Alkohol u. s. w. eine Säure mit unveränderlichem Schmelzpunkte und von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. Auch wenn man Salicylsäure in viel kaltes Wasser vertheilt und mit der zur Bildung von Monobromsalicylsäure nöthigen Menge in kaltem Wasser gelösten Broms behandelt, so erhält man nur ein Gemenge von Salicylsäure und höher gebromten Salicylsäuren. Da diese Säure also nur schwer, vielleicht auch gar nicht, in grösserer Menge zu erhalten ist, so beschränkte ich mich auf die Darstellung der andern Bromverbindung. Die kaum bekannte Dibromsalicylsäure wurde dadurch erhalten, dass man Salicylsäure in Wasser vertheilte und so lange Brom hinzubrachte als dasselbe noch absorbirt wurde; ausserdem überzeugte ich mich, dass beim Erhitzen

von Salicylsäure, Wasser und überschüssigem Brom auf 160° keine andere Säure gebildet wurde.

Man reinigt diese Dibromsalicylsäure am besten, indem man ihr später zu beschreibendes Natrium- oder Kaliumsalz bildet und umkrystallisirt und aus diesem die Säure mit Salzsäure als ein ganz weisses Pulver niederschlägt. Die Bestimmungen der Säure gaben folgende Werthe:

0,5047 Gr. Säure gaben 0,5047 60^2 und 0,1095 H^2O.

0,2389 Gr. Säure gaben 0,3043 Gr. Ag. Br. oder 0,1295 Gr. Br.

Bibromsalicylsäure

	berechnet.		gefunden.
C^7	= 84	28,6	29,0
H^4	= 4	1,2	1,3
Br^2	= 160	54,0	54,19
O^3	= 48	16,2	
		100,0.	

Die Bibromsalicylsäure ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Aether löst sie sich äusserst leicht und scheidet sich beim Verdunsten in langen vierseitigen Nadeln ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 224—225°, also beträchtlich höher als ihn Cahours angiebt, der ihn bei 150° beob-

achtet haben wollte. Wahrscheinlich hatte Cahours verunreinigte Säure, ausserdem giebt er noch an: die Säure sei schwach röthlich-gelb gefärbt gewesen. — Salpetersäure wirkt sehr heftig auf die Bibromsalicylsäure ein und man erhält eine Nitrosäure neben harzigen Verbindungen. Die Nitrosäure giebt mit kohlensaurem Natrium ein in feinen gelben Nadeln krystallisirendes Salz, welches Brom enthält, also nicht einfach pikrinsaures Natrium zu sein scheint. — Wird die Säure mit reinem kohlensauren Natrium gekocht, so erhält man das Natriumsalz in langen seidenglänzenden Nadeln, die durch ihre Schwerlöslichkeit besonders ausgezeichnet sind und sich daher sehr gut zur Reinigung der Bibromsalicylsäure eignen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1,0502 Gr. des Salzes gaben 1,1925 Gr. AgBr.

und

1,1538 Gr. gaben bei 170° Wasser ab: 0,0910 Gr. Wasser.

		gefunden.	berechnet.
$C^7H^3NaO^3$	= 158		
Br^2	= 160	— 49,0	48,2.
$^1/_2\ H^2O$	= 9		
	327		
	45 + 9	— 7,8	7,8
	372		

Daher die Formel des Salzes $2(C^7H^3Br^2NaO^3) + 3H^2O$.

Das Kaliumsalz wurde auf gleiche Art mit reinem kohlensauren Kalium dargestellt; es bildet zu Warzen vereinigte Nadeln, wenn es sich jedoch aus ganz reiner Lösung langsam abscheidet, so bildet es dem Natriumsalze ähnliche Krystalle.

Die Analyse ergab:

1,4322 Gr. Salz gaben bei 255° 0,0723 Wasser ab.

und

0,2928 Gr. entwässertes Salz gaben 0,3381 AgBr.

		gefunden.	berechnet.
d. h. $(C^7H^3O^3K)$	= 174		
Br^2	= 160	— 47,9	— 48,8
	334		
H^2O	= 18	— 5,1	— 5,0.
	352		

Die Formel des Salzes ist also:

$$C^7H^3Br^2KO^3 + H^2O.$$

Das Ammoniumsalz der Bibromsalicylsäure wurde erhalten durch Sättigen der freien Säure mit Ammoniak. Es bildet farblose lange Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Seine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2223 Gr. Salz gaben 8,7cc Gas
bei 7,5t^0 und 761,7 Drucke
d. h. 0,0106 g. N = 4,76.

		berechnet.	gefunden.
$O^7H^7Br^2O^3$	= 299,		
N	= 14	— 4,46	4,76
	313.		

Das Silbersalz der Bibromsalicylsäure wurde aus dem Kaliumsalze dargestellt; dieses wurde deshalb mit salpetersaurem Silber versetzt. Der entstandene Niederschlag ist bibromsalicylsaures Silber. Dasselbe ist amorph, schwärzt sich am Lichte nur wenig, mehr jedoch im feuchten Zustande. Die Salze der alkalischen Erden scheinen vollständig unlöslich zu sein; wenigstens konnte aus der Säure und kohlensaurem Barium kein unlösliches Bariumsalz erhalten werden. Der Aether der Säure wurde erhalten, indem man die reine Säure in möglichst starkem Alkohol löste und die erhaltene Lösung dann mit Salzsäuregas sättigte. Um die Bildung des Aethers schnell und vollständig herbeizuführen, wurde die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung der Säure einige Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130°—140° erhitzt. Nach dem Abkühlen der Röhre wurde diese geöffnet, das überschüssige Chloräthyl verdampft und die rückständige Flüssigkeit mit verdünnter Natron-

lauge gewaschen. Es blieb dann eine fahle, krystallinische Masse zurück, die aus Aether umkrystallisirt sehr schöne, derbe, farblose Tafeln bildete, ausserdem eine geringe Menge nadelförmiger, sehr löslicher Krystalle, vielleicht Bibromsalicylsäure oder ein zweiter Aether. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei 103—104°.

Nachdem ich so die Bibromsalicylsäure hinreichend gekennzeichnet habe, will ich nun noch darauf aufmerksam machen, dass sämmtliche untersuchte Verbindungen Abkömmlinge einer einbasischen Säure sind. In die Bibromsalicylsäure tritt nur ein Atom Kalium, ein Atom Natrium und ein Atom Ammonium ein. Das Phenol verhält sich also in der Salicylsäure immer noch wenig sauer und, wie man annehmen muss, merkwürdiger weise weniger sauer als das freie Phenol, wenn in diesem negative Bestandtheile für Wasserstoff eingetreten sind.

Cahours giebt ferner an: bei der Einwirkung von Brom auf Salicylsäure im Sonnenlichte nach 25—30 Tagen eine gelbliche Krystallmasse von Tribromsalicylsäure erhalten zu haben. Diese Säure soll leicht löslich in Weingeist und Aether sein und aus der Lösung in Säulen krystallisiren. Ich konnte diese Angaben nicht bestätigen. Beim Kochen von Salicylsäure mit überschüssigem Brom im stärksten Sonnenlichte in einer zugeschmolzenen Röhre trat allerdings Einwirkung ein: denn nachdem die Erhitzung 16 Stunden gestanden hatte, entwickelte sich beim

Oeffnen der Röhre Bromwasserstoff. Die in der Röhre zurückbleibende Masse war aber in Alkohol und Aether, so wie in Wasser vollständig unlöslich. Merkwürdiger Weise hatte sie auch alle basischen Eigenschaften verloren, sie war in Natronlauge ebenfalls vollkommen unlöslich.